14:00

1 -

25

5

10



318 503

## V rfahren zur Herstellung beschichteter Substrate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung materialbeaufschlagter Substrate, bei dem

- a) mindestens ein Substrat in einen evakuierten
   Vakuumrezipienten eingeführt wird;
  - b) die zu beaufschlagende Oberfläche des Substrates einem Reaktivgas ausgesetzt wird, das an der Oberfläche adsorbiert wird;
  - c) die Aussetzung der Oberfläche an das Reaktivgas beendet wird;
  - d) das an der Oberfläche adsorbierte Reaktivgas reagiert wird.

Ein solches Verfahren ist aus der US 5 916 365 vorbekannt. Dabei wird ein Substrat in einen evakuierten

Vakuumrezipienten eingeführt, mit einer den Prozessraum gegen die Umgebung begrenzenden Rezipientenwandung aus Keramik.

Die zu beschichtende Oberfläche des Substrates wird einem ersten Reaktivgas ausgesetzt, welches an der erwähnten

20 Oberfläche adsorbiert wird. Durch anschliessendes Abpumpen des Reaktivgases wird die Aussetzung der Oberfläche an das Reaktivgas beendet.

Anschliessend wird ein zweites Reaktivgas eingelassen und mittels einer ausserhalb des Vakuumrezipienten vorgesehenen Spulenanordnung im Rezipienten ein elektromagnetisches Hochfrequenzfeld erzeugt. Dadurch wird mindestens ein Teil des eingelassenen zweiten Reaktivgases zu Radikalen

5

aktiviert, und es wird das an der Oberfläche adsorbierte erste Reaktivgas ausschliesslich mit den erwähnten, durch Hochfrequenzfeld-Einwirkung generierten Radikalen reagiert.

- Es 1st Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren eingangs genannter Art vorzuschlagen, welches vom Ablegen einer Monolage von Atomen auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrates ausgeht, dabei aber eine wesentlich erweiterte Einsatzflexibilität hat mit Bezug auf die Vielfalt ablegbarer Monolagen.
- Dabei sprechen wir von Materialbeaufschlagung deshalb, weil 10 die erwähnte Monolage nicht als geschlossene Lage im Sinne einer Schicht abgelegt werden muss, sondern die Dichte abgelegter Atome weit geringer sein kann, als dies für die Bildung einer geschlossenen Lage notwendig ist. Sehr wohl kann aber, falls erwünscht, die Materialbeaufschlagung so 15 erfolgen, dass eine geschlossene Monolage gebildet wird, dann im Sinne einer Schicht.

Dies wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass

d<sub>1</sub>) die Oberfläche mit dem adsorbierten Reaktivgas einer niederenergetischen Plasmaentladung mit Ionenenergie 20 E<sub>10</sub> an der Oberflache des Substrates von

$$0 < E_{lo} \le 20 \text{ eV}$$

und einer Elektronenenergie  $E_{eo}$  von

$$0 \text{ eV} < E_{eo} \le 100 \text{ eV}$$

- ausgesetzt wird. 25
  - $d_2$ ) das adsorbierte Reaktivgas mindestens unter Mitwirkung plasmaerzeugter Ionen und Elektronen reagiert wird.

طعغ

10

15

20

- 3 -

Im Unterschied zur erwähnten US 5 916 365, wo das adsorbierte Gas ausschliesslich durch per Definition elektrisch neutrale Radikale reagiert wird, wird erfindungsgemäss das an der Oberfläche adsorbierte Reaktivgas jedenfalls auch durch Einwirkung niederene

- Reaktivgas jedenfalls auch durch Einwirkung niederenergetischer Plasmaentladung-erzeugter Ionen und Elektronen
  sanft reagiert. Damit ist die Möglichkeit gegeben, das
  adsorbierte Gas auch ohne Einwirkung von Radikalen eines
  weiteren Reaktivgases an der Oberfläche eigentlich zu
  stabilisieren, lediglich durch "sanfte" Wechselwirkung mit
  niederenergetischen Edelgasionen und Elektronen oder durch
  ebensolche Einwirkung von anderen Reaktivgasionen.
  - Obwohl in der erwähnten US 5 916 365 ausgeführt ist, es sei vorbekannt gewesen, dünne Schichten unter Beizug einer Glimmentladung in einer Reaktivgasmischungsatmosphäre abzulegen, was aber nicht zu zufriedenstelllender
- Schichtbildung geführt hätte, wird im Zuge der vorliegenden Beschreibung erläutert werden, wie die erfindungsgemäss eingesetzte Plasmaentladung gestaltet werden muss, um,
- zusätzlich zur Erzeugung der Wirkung von Ionen und Elektronen auf das adsorbierte Reaktivgas oder -gasgemisch, in der Plasmaentladung auch ein zweites Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch zu Radikalen und Ionen zu aktivieren und das adsorbierte Reaktivgas oder -gasgemisch zusätzlich mit durch Plasmaaktivierung erzeugten, an sich
- 25 zusätzlich mit durch Plasmaaktivierung erzeugten, an sich elektrisch neutralen Radikalen sowie Reaktivgasionen in Wechselwirkung zu bringen.
  - Weil nun jedenfalls elektrisch geladene Teilchen an der Reaktion des adsorbierten Gases beteiligt sind, lässt sich

15

25

- 4 -

die R aktion und insbesondere auch deren Verteilung durch elektrische und/oder magnetische Felder steuern, wodurch aber das Verhalten von Radikalen allein nicht beeinflusst würde.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Ionenenergie  $E_{\rm r}$  an der Oberfläche des Substrates weiter auf den Bereich

0 eV 
$$<$$
 E<sub>r</sub>  $\le$  15 eV

reduziert. Im weiteren kann das adsorbierte Reaktivgas durchaus auch ein Reaktivgasgemisch sein. Die Plasmaentladung wird im weiteren entweder in einer Edelgasatmosphäre unterhalten, dabei bevorzugterweise in einer Argonatmosphäre, oder es wird die Plasmaentladung in einer Atmosphäre erzeugt, welche ein weiteres Reaktivgas oder -gasgemisch enthält. Dabei enthält bevorzugterweise dieses weitere Reaktivgas oder -gasgemisch mindestens eines folgender Gase:

Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, bevorzugterweise Wasserstoff, oder es besteht aus Wasserstoffgas.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird der Vakuumrezipient auf einen Druck  $p_{\nu}$  evakuiert, für den gilt:

 $10^{-11}$  mbar  $\leq p_v \leq 10^{-8}$  mbar.

Dadurch wird sichergestellt, dass sich praktisch keine Kontaminationssubstanzen aus der Vakuumatmosphäre, in welche das Substrat eingeführt wird, störend auf die Oberfläche ablegen.

25

5

- 5.<del>-</del>

Das Reaktivgas oder -gasgemisch, welches an der Oberfläche adsorbiert werd n soll, wird in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bis zu einem Partialdruck  $p_p$  eingelassen, für welchen gilt:

 $10^{-4} \text{ mbar} \leq p_p \leq 1 \text{ mbar}.$ 

Bis zu einem gewissen Grade kann die Menge an der Oberfläche adsorbierten Reaktivgases oder -gasgemisches gesteuert werden durch die Zeitspanne zwischen Aussetzen der erwähnten Oberfläche und Beendigung dieser Aussetzung.

Dabei kann im wesentlichen von einer gegen einen Sättigungswert hin laufenden Exponentialfunktion ausgegangen werden, mit einer für die Dynamik der Absättigung kennzeichnenden Zeitkonstanten. Diese Zeitkonstante kann dabei erforderlichenfalle durch Beheizen bzw. Kühlen der Oberfläche gesteuert werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Aussetzung der Oberfläche an das zu adsorbierende Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch dadurch beendet, dass man das Substrat aus dem evakuierten Vakuumrezipienten mit dem Reaktivgas oder -gasgemisch in einen weiteren evakuierten Vakuumrezipienten überführt. Im weiteren evakuierten Vakuumrezipienten werden die verbleibenden Verfahrensschritte vollzogen. Dies hat den Vorteil, dass ein erster Vakuumrezipient ausschliesslich der Gasadsorption dient und damit kontaminationsfrei bleibt, während der weitere Vakuumrezipient für die Plasmaentladungs-Reaktion des adsorbierten Gases eingesetzt wird.

318 SØ8

25

- 6 -

Bei diesem Vorgehen ist es beispielsweise möglich, zentral einen weiteren Vakuumrezipienten vorzusehen für die Plasmaentladungs-Weiterbehandlung der Substrate, welche vorgängig ggf. unterschiedliche Reaktivgase oder

- Reaktivgasgemische adsorbiert haben, in um den zentralen, weiteren Vakuumrezipienten herum gruppierten, spezifischen "Adsorptions"-Rezipienten. Damit können komplexe, aus einer Vielzahl auch unterschiedlicher Atommonolagen bestehende Schichtsysteme Lage um Lage aufgebaut werden.
- Dabei kann in vielen Fällen für das sequentielle Ablegen unterschiedlicher oder gleicher atomarer Monolagen im zentralen Plasma-Reaktionsrezipienten unter Einsatz der erwähnten niederenergetischen Entladung dasselbe zweite Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch eingesetzt werden,
- nämlich insbesondere bevorzugt Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff, dabei insbesondere bevorzugt Wasserstoff. Auch können, umgekehrt, mehrere der weiteren Vakuumrezipienten für die Reaktion der adsorbierten Reaktivgase oder -gasmischungen in Plasmen einem "Adsorptions"-Rezipienten zugeordnet werden, nämlich
- 20 einem "Adsorptions"-Rezipienten zugeordnet werden, nämlich vor allem dann, wenn der Adsorptions-Schritt zeitlich kürzer ist als der Reaktions-Schritt in Plasma.
  - In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird das Aussetzen der Oberfläche an das zu adsorbierende Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch durch Abpumpen des verbleibenden Reaktivgases oder -gasgemisches aus dem evakuierten

Vakuumrezipienten beendet.

318 SØ9

10

- 7 -

Dabei wird bevorzugterweise dieses Abpumpen bis zum Erreichen eines Totaldruckes  $p_{\nu}$ ' im Vakuumrezipienten vorgenommen, für welchen gilt:

 $10^{-11} \text{ mbar} \le p_{v'} \le 10^{-8} \text{ mbar}.$ 

Mit andern Worten werden bei der Beendigung der Reaktivgas-Aussetzung die gleichen Druckverhältnisse wieder eingestellt, die vor der Gasaussetzung vorherrschten, d.h. Ultrahochvakuum-Verhältnisse.

Wird, wie vorgängig erwähnt, die Beendigung des
Adsorptionsschrittes dadurch realisiert, dass das Substrat
in einen weiteren Vakuumrezipienten übergeführt wird, so
werden dort, abgesehen vom Edelgas-Partialdruck und/oder
Partialdruck eines zweiten Reaktivgases oder -gasgemisches,
ebenfalls die erwähnten Restgas-Ultrahochvakuum-

15 Druckverhältnisse eingestellt.

Das Reagieren des adsorbierten Reaktivgases oder -gasgemisches unter Mitwirkung plasmaerzeugter Ionen und Elektronen ist nicht zeitkritisch, aufgrund des Einsatzes des niederenergetischen Plasmas erwähnter Art. Dieser

Prozess läuft, mindestens genähert, wiederum exponentiell an einem Asymptotenwert. Wird die Plasmabehandlung mindestens während einer vorgegebenen Minimalzeitspanne aufrechterhalten, so kann danach diese Behandlung weiter aufrecht erhalten bleiben, ohne die entstandene dann geschlossene Atom-Monolage wesentlich zu beeinträchtigen.

Dies hat für die Automatisierung und das Takten des erfindungsgemässen Verfahrens, z.B. eingebettet in eine komplexe Abfolge zusätzlicher Oberflächenbehandlungsschritte, wesentliche Vorteile.

15

20

25

5

10

- 8 -

Bricht man das erfindungsgemässe Verfahren nach dem Verfahrensschritt d2) ab, so entsteht je nach Adsorptionsmenge (Aussetzungszeit-gesteuert) und/oder Menge der zur Adsorption zur Verfügung stehenden Gasatome sowie Plasmaeinwirkung (Plasmabehandlungs-Zeit und/oder -Intensität) und/oder der Ausnützung eines zweiten Reaktivgases oder -gasgemisches (Radikalen- und Ionen-Bildung) eine unterschiedlich dichte Atom-Monolage bis hin zu einer geschlossen Atom-Monolage. Wird keine geschlossene Atom-Monolage angestrebt, so ist die Möglichkeit gegeben, praktisch im Sinne einer Implantierungs- oder Impfungs-Technik auf die Substratoberfläche oder eine bereits abgelegte geschlossene Atom-Monolage nur "vereinzelte" Atome gleicher Art wie die der Unterlage oder anderer Art bzw. anderen Materials abzulegen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieses
Verfahrens werden mindestens die Verfahrensschritte b) bis
d2) mindestens zweimal durchlaufen, wodurch mindestens zwei
atomare Monolagen übereinander abgelegt werden. Dabei
können von Monolage zu Monolage die Oberflächenadsorbierten Reaktivgase bzw. -gasgemische geändert werden,
ebenso ggf. zweite eingesetzte Reaktivgase oder -gasgemische in der Plasmaentladungsatmosphäre, so dass als
Monolagen gezielt unterschiedliche Lagen abgelegt werden
können. Wird dabei eine epitaktische Schicht angestrebt,
entsteht eine hetero-epitaktische Schicht. Wird in allen
Lagen dasselbe Material abgelegt, entsteht bei
epitaktischem Aufwachsen, Homoepitaxie.

roorss.rocso.

5

10

15

25

Im weiteren ist es aber ganz grundsätzlich möglich, in einer bevorzugten Ausführungsform, nach mindestens einmaliger Durchführung des Schrittes d2), sei dies somit zum ersten Mal, oder, bei mehrmaligem - n - Durchlaufen der Zyklen b) bis d2), ein weiteres Material auf die dann resultierende Oberfläche aufzubringen, und zwar mit irgend einem der bekannten Beschichtungsverfahren, seien diese vakuumtechnisch, nasschemisch bzw. galvanisch.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird, bevor die erwähnte Oberfläche dem zu adsorbierenden Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch ausgesetzt wird, diese Oberfläche einem niederenergetischen Edelgasplasma, vorzugsweise Argonplasma, ausgesetzt, mit einer Ionenenergie an der erwähnten Oberfläche, für welche gilt:

 $0 \text{ eV} < E_{11} \leq 20 \text{ eV}$ 

vorzugsweise gar von

0 eV <  $E_{Il} \le 15$  eV

und bei Elektronenenggien Eel von

 $0 \text{ eV } 0 < E_{el} \le 100 \text{ eV}.$ 

Dadurch werden an der nachmals gasadsorbierenden Oberfläche definierte Oberflächenzustände geschaffen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsegmassen Verfahrens wird vor dem Aussetzen der erwähnten Oberfläche dem zu adsorbierenden Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch die Oberfläche einer niederenergetischen Plasmaentladung in einer Atmosphäre, die ein weiteres

.ooorsss.loesol

10

15

Reaktivgas enthält, ausgesetzt, wobei für die Ionenenergie En an der Substratob rfläche gilt:

 $0 \text{ eV} < E_{12} \le 20 \text{ eV}$ 

vorzugsweise gilt

$$0 \text{ eV} < E_{12} \le 15 \text{ eV}$$

bei einer Elektronenenergie  $E_{\rm c2}$  von

$$0 \text{ eV} < E_{42} \le 100 \text{ eV}.$$

Auch hier werden einerseits definierte Oberflächenzustände an der nachmals gasadsorbierenden Oberfläche geschaffen, und zudem wird die erwähnte Oberfläche gereinigt. Dies insbesondere beim bevorzugten Einsatz, als weiteres Reaktivgas, mindestens eines der Gase Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff. Besondere bevorzugt wird dabei der Einsatz einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre, vorzugsweise einer Atmosphäre, die ggf. neben einem Edelgas, wie insbesondere Argon, aus Wasserstoff besteht. Es seien nun bevorzugterweise nach der Gasadsorption und dem Reagieren des adsorbierten Gase vorgenommene Verfahrensschritte betrachtet.

Dabei wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 20 nach dem Reagieren des adsorbierten Reaktivgases oder gemisches, die Oberfläche einem niederenergetischen Edelgasplasma, vorzugsweise Argonplasma, ausgesetzt, mit einer Ionenenergie  $E_{\rm I3}$  an der Oberfläche von

25 0 eV 
$$< E_{13} \le 20$$
 eV,

vorzugsweise von

10

15

25

- 11 -

0 eV < E<sub>I3</sub>  $\le$  15 eV

und mit einer Elektronenenergie  $E_{e3}$  von

 $0 \text{ eV} < E_{c3} \le 100 \text{ eV}.$ 

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird nach dem erwähnten Reagieren des adsorbierten Reaktivgases, die Oberfläche einer niederenergetischen Plasmaentladung in einer Atmosphäre, die ein weiteres Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch enthält, ausgesetzt, wobei für die Ionenenergie Era an der Substratoberfläche gilt:

 $0 \text{ eV} < E_{14} \le 20 \text{ eV}$ ,

vorzugsweise

 $0 \text{ eV} < E_{\text{I4}} \leq 15 \text{ eV}$ 

und mit Elektronenenergie  $E_{e4}$ , für welche gilt

 $0 \text{ eV} < E_{e4} \le 100 \text{ eV}.$ 

Auch hier wird bevorzugterweise als weiteres Reaktivgas mindestens eines der Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff eingesetzt, dabei insbesondere unter Verwendung von Wasserstoff.

20 Dabei werden durch Reagieren dieses weiteren Reaktivgases gleichzeitig auch die Innenflächen des Vakuumrezipienten gereinigt.

Wenn, wie oben erläutert wurde, auch für das Reagieren des adsorbierten Reaktivgases die Plasmaentladung in einem Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch unterhalten wird, insbesondere mit mindestens einem der Gase Wasserstoff,

**3** 

U

5

10

- 12 -

Stickstoff oder Sauerstoff, ganz besonders bevorzugt mit mindestens dominantem Wasserstoffanteil, so werden auch dann gleichzeitig die Innenflächen des Vakuumrezipienten gereinigt, und zwar schneller, sauberer und definierter, als dies allein durch Abpumpen möglich wäre.

Insbesondere durch Wahl des der Reaktivgasadsorption vorangehenden Plasmabehandlungsverfahrens wird der Zustand der nachmals gasadsorbierenden Oberfläche mindestens mitbeeinflusst. Damit wird auch beeinflusst, ob sich eine epitaktische Ablagerung ergeben wird, oder eine amorphe oder polykristalline, bei ungereinigter, amorpher, polykristalliner Substratoberfläche. Auch durch die Substratoberflächen-Temperatur kann die diesbezügliche Aufwachscharakteristik beeinflusst werden.

- Mit dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung materialbeaufschlagter Substrate erfolgt in besonders bevorzugter Art und Weise die Beaufschlagung mittels mindestens einem der folgenden Materialien:
- Oxide oder Nitride oder Oxinitride von Si, Ge, Ti, Ta, Hf, 20 Zr, Al, Nb, W und/oder der folgenden Metalle:
- Al, Ti, Cu, W, Ta, oder Mischungen der erwähnten Materialien. Besonders bevorzugt erfolgt die erwähnte Oberflächenbeaufschlagung mit mindestens einem der Materialien:
- 25 Siliziumoxid, Tantaloxid, Zirkonoxid, Titannitrid, Tantalnitrid, Wolframnitrid, (TaSi)<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

In einer weiteren, weitaus bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die die Oberfläche des

20

25

5

- 13 -

Substrates umgebende Prozessatmosphäre während mindestens einer der Phasen, bestehend aus den Schritten b) und c) und/oder d) bis d2), von der Innenwand eines an Umgebung liegenden Vakuumrezipienten getrennt. Mithin wird diese Trennung entweder während die zu beschichtende Oberfläche dem Reaktivgas oder -gasgemisch zur Absorption ausgesetzt ist vorgenommen - bis zur Beendigung dieser Aussetzung - und/oder während des Reagierens des adsorbierten Gases.

Die grundsätzliche Erkenntnis ist dabei, dass eine

10 funktionale Trennung von Strukturen, welche gegenüber

Umgebungsdruck die erforderlichen vakuumtechnischen

Druckverhältnisse sicherstellen, einerseits, und von

Strukturen, die dem Behandlungsprozess direkt ausgesetzt

sind, anderseits, mit Blick auf die hohen

Reinheitsanforderungen und/oder optimale Integrierbarkeit des erfindungsgemässen Verfahrens in einen automatisierten Fertigungsablauf, wesentliche Vorteile mit sich bringt.

Wenn von der zu beaufschlagenden Oberfläche eines Substrates gesprochen wird und wurde, so ist darunter auch die Oberfläche eines bereits beaufschlagten oder beschichteten Substrates zu verstehen. Es sei folgendes Beispiel vor Augen geführt, für welches sich das erfindungsgemässe Verfahren besonders eignet:

Ein Substrat sei mit einer dielektrischen, insbesondere SiO2-Schicht beschichtet. Durch hier nicht weiter interessierende Ätzschritte sind Kanäle mit einem Tiefenzu-Breiten-Verhaltnis von z.B. 1:10, beispielsweise mit einer Breite von 50 nm, in die Schicht aus dem erwähnten dielektrischen Material eingelassen. Diese Kanäle sollen

ocoessa . . . . . . . . . .

5

10

15

20

25

mit einem elektrisch leitenden Material, insbesondere mit Kupfer, zur Bildung sogenannter "interconnects" beispielsweise galvanisch gefüllt werden. Das Ablegen insbesondere von Kupfer auf dielektrischen Oberflächen ist, was die Haftung abgelangt, höchst problematisch. Nun wird erfindungsgemäss auf die Oberfläche der dielektrischen Schicht, inklusive der Kanäle, ein nur wenig Atom-Monolagen umfassender Liner abgelegt, als Haftvermittlungsschicht zwischen dem dielektrischen Material und dem elektrisch leitenden Material. Aufgrund ihrer extrem kleinen Dicke beeinträchtigt sie den Leiterquerschnitt der erwähnten Interconnect-Kanäle nur vernachlässigbar. Solche Haftvermittlungsschichten sind als Liner-Schichten oder "seed-layers" bekannt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Substratoberfläche (ggf. umfassend die Substratbeschichtungsoberfläche) vor dem Absorptionsschritt und/oder nach dem Reagieren des adsorbierten Reaktivgases oder -gasgemisches, durch Einsatz eines plasmaunterstutzten Reinigungsschrittes gereinigt, bei dem in einen Reinigungs-Prozessraum eingelassenes Reaktivgas oder -gasgemisch - vorzugsweise Wasserstoff mindestens enthaltend - mittels einer niederenergetischen Plasmaentladung mit einer Ionenenergie Er an der Substratoberflache von

 $0 \text{ eV} < E_r \le 20 \text{ eV}$ 

vorzugsweise

 $0 \text{ eV} < E_r \le 15 \text{ eV}$ 

10

- 15 -

aktiviert wird, bei einer Elektronenenergie E. von 0 eV < E<sub>er</sub>  $\le$  100 eV.

In einer bevorzugten Ausführungsform, diesen mindestens einen Reinigungsschritt umfassenden, erfindungsgemässen Verfahrens wird während des Reinigungsschrittes die Reinigungsprozessatmosphäre mittels einer metallischen Umkapselung von der Innenwandung eines an Umgebung liegenden Reinigungsvakuumsrezipienten abgetrennt, oder und dies bevorzugt - es wird diese Prozessatmosphäre direkt durch die Innenwandung des an Umgebung liegenden Reinigungsvakuumrezipienten begrenzt.

Berücksichtigt man, dass, wie noch zu erwähnen sein wird, bevorzugterweise die erfindungsgemäss eingesetzten Verfahrensphasen aus den Schritten b) und c) einerseits und/oder d) bis d2) in einer Prozessatmosphäre durchgeführt werden, die durch dielektrisches Material von der üblicherweise metallischen Wandung getrennt ist, welche an Umgebungsdruck liegt, so ist ersichtlich, dass durch letzterwähntes Vorgehen, für die erwähnten

Reinigungsschritte, kostengünstigere Lösungen eingesetzt 20 werden. Dabei ist zu beachten, dass insbesondere ein Reinigungsschritt vor dem erstmaligen Aussetzen der Substratoberflächen an zu adsorbierendes Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch zu einer namhaften Rezipientenwandungs-Kontamination fuhren kann. 25

Wie bereits angetönt, wird in einer bevorzugten Ausführungsform durch eine einzige Abfolge der Schritte a) bis  $d_z$ ) eine einzige Atom-Monolage auf die Oberfläche abgelegt, ggf. mit gezielt eingestellter Dichte bis hin zu

5

10

- 16 -

einer geschlossenen Lage. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird durch Wiederholen der Schritte b) bis d2) eine mehrlagige, z.B. epitaktische Schicht aufgewachsen. Wird dabei jeweils dasselbe zu adsorbierende Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch eingesetzt, führt dies - bei einkristalliner, gereinigter Oberfläche - bei epitaktischem Wachstum, zu einer homoepitaktischen Schicht, wird das zu adsorbierende Reaktivgas jeweils gewechselt nach einer vorgegebenen Anzahl abgelegter Monolagen, so führt dies zu äusserst dünnen heteroepitaktischen Schichten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird nach Durchführung einer vorgegebenen Anzahl Durchläufe der Schritte b) bis d2), insbesondere sequentiell an mehreren Substraten, der Prozessraum des Vakuumrezipienten einem plasmaunterstützten Prozessraum-Reinigungsschritt ohne eingeführtes Substrat unterzogen oder ggf. mit einer Substrat-Attrappe im Vakuumrezipienten, welcher Prozessraumreinigungsschritt bevorzugt erst einen Ätzschritt umfasst, danach einen Reinigungsschritt, bevorzugt in einem Plasma mit Wasserstoff, einem Edelgas oder einer Mischung daraus. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens führt man vor Schritt a)

erfindungsgemässen Verfahrens führt man vor Schritt a) und/oder nach Schritt d2), örtlich vom erwähnten Vakuumrezipienten getrennt, einen Substratreinigungsschritt durch, wobei man den Transport des Substrates zwischen dem erwähnten Vakuumrezipienten und einem Reinigungsrezipienten in Vakuum durchführt.

<u>]</u>

5

10

15

20

25

- 17 **-**

Bevorzugt wird dabei dieser Transport, mindestens stückweise, linear realisi rt oder – und dies besonders bevorzugt – entlang einer Kreisbahn mit linearen Zuführbewegungen zu den erwähnten Rezipienten, vorzugsweise mit bezüglich der Kreisbahn radialer Bewegungskomponente.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungssform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Prozessatmosphäre während der Phasen mit den Schritten b) und c) und/oder d) bis d2) von der Innenwandung eines an Umgebung liegenden Vakuumrezipienten getrennt, und zwar mittels einer im Neuzustand chemisch gegen das zu adsorbierende Reaktivgas oder -gasgemisch und/oder gegen ein zweites, plasmaaktiviertes Reaktivgas oder -gasgemisch inerten Oberfläche, vorzugsweise mittels einer dielektrischen oder graphitischen Oberfläche.

Dabei wird in einer weiter bevorzugten Ausführungsform die inerte Oberfläche als Oberfläche einer Trennwand ausgelegt, die entlang überwiegender Flächenabschnitte von der Innenwandung des Vakuumrezipienten beabstandet ist. Es wird bevorzugt die Oberfläche zur Trennung, im Neuzustand, aus mindestens einem der folgenden Materialien realisiert:

Quarz, Graphit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid,
Aluminiumoxid, Titanoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Zirkonoxid oder einer geschichteten Kombination dieser Materialien, dann auch mit diamantähnlichem Kohlenstoff oder Diamant.

In einer weiteren, höchst bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Plasmaentladung mit einer Elektronenquelle mit Elektronenenergie  $\leq$  50 eV,

10

15

20

25

- 18 -

insbesondere dabei bevorzugt mittels einer DC-Entladung realisiert.

Bevorzugt wird dies weiter mittels einer thermionischen Kathode erreicht, bevorzugt mittels einer direkt beheizten, thermionischen Kathode.

Dadurch, dass man im Prozessraum des Vakuumrezipienten für die erwähnte Plasmaentladung bevorzugt mindestens zwei örtlich versetzte und vorzugsweise je beheizbare Anoden vorsieht, vorzugsweise je getrennt elektrisch betätigbar, und die je daran angelegten elektrischen Potentiale und/oder die Anoden-Temperaturen steuert bzw. stellt, wird die Plasmadichteverteilung entlang der Oberfläche statisch oder dynamisch eingestellt oder gesteuert. Dabei wird in einer weiter bevorzugten Ausführungsform die Kathoden-Anodenstrecke für die Plasmaentladung im wesentlichen senkrecht und bevorzugt zentrisch zur erwähnten Oberfläche angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird im Prozessraum während der Erzeugung der Plasmaentladung ein Magnetfeld erzeugt und mittels dieses Feldes stationär und/oder dynamisch die Plasmadichteverteilung entlang der Oberfläche eingestellt oder gesteuert. Vorzugweise wird dabei die Plasmadichteverteilung mindestens örtlich gewobbelt, mit dem Effekt, wie wenn das stationär im Plasma gehaltene Substrat sich bezüglich der Entladung bewegte.

Im weiteren wird bevorzugt mindestens das zu adsorbierende Reaktivgas oder -gasgemisch in den Prozessraum verteilt eingelassen, bevorzugt mit einer Einströmrichtung im

10

20

wesentlichen parallel zur Substratoberfläche und, weiter bevorzugt, mit von der Substratoberfläche äquidistanten Eindüsungsstellen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erwähnten Verfahrens ist das Substrat gebildet durch ein Siliziumoxid-beschichtetes Substrat mit in die Siliziumschicht eingelassenen Kanälen, wobei man nach n-maligem Durchführen des Schrittes  $d_2$ ) in die Kanäle Kupfer ablegt. Dabei ist n jedenfalls grösser als 1.

Die Erfindung wird nun anhand von Figuren erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 schematisch, eine erste Ausführungsvariante eines Prozessmoduls zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, insbesondere dessen Phasen Ph<sub>1</sub> und/oder Ph<sub>2</sub>;
- 15 Fig. 2 in Darstellung analog zu derjenigen von Fig. 1, eine bevorzugte Ausführungsvariante des Prozessmoduls gemäss Fig. 1;
  - Fig. 3 in einer Darstellung analog zu den Fig. 1 bzw. 2, ein weiterer Prozessmodultyp zur Durchführung von Reinigungsschritten am erfindungsgemässen Verfahren;
  - Fig. 4 in Darstellung analog zu den Fig. 1 bis 3, eine Abwandlung des in Fig. 3 dargestellten Prozessmoduls;
- 25 Fig. 5 vereinfacht, eine bevorzugte Ausführungsform eines Prozessmoduls gemäss Fig. 2, wandelbar in ein Prozessmodul gemäss Fig. 3 oder 4;

rocomose roceso

5

10

15

20

- Fig. 6 mit Bezug auf eine Blendenachse A des Prozessmoduls gemäss Fig. 5, die durch Steuerung bewirkte örtliche und zeitliche Modulation zur Achse A paralleler Magnetfeldkomponenten über einer Ebene E, senkrecht zur Blendenachse A:
- beispielsweise und schematisch ein Fig. 7 erfindungsgemässes Verfahren für Mehrlagen-Realisation;
- Fig. 8 eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemässen Verfahrens bei Mehrlagen-Realisation, und
- in Aufsicht und vereinfacht, die Kombination von Fig. 9 Prozessmodulen gemäss den Fig. 1 bis 5 zu einer Zirkulär- bzw. Cluster-Anlage, für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.
- In Fig. 1 ist schematisch ein bevorzugterweise für die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetztes Prozessmodul des Typs I dargestellt. Eine Kammerwand 1 eines Vakuumrezipienten 3 umschliesst einen Prozessraum PR. Im Prozessraum PR ist ein Substratträger 5 vorgesehen. Der Prozessraum PR wird über einen Pumpanschluss 11, wie schematisch mit der Vakuumpumpe 13 dargestellt, auf den zur Durchführung des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens geforderten Druck pv von
- $10^{-11} \text{ mbar} \le p_{v} \le 10^{-8} \text{ mbar}$ 25

abgepumpt. Der Aufbau des Rezipienten genügt UHV-Bedingungen (z.B. metallisch gedichteter Vakuumkessel, ausheizbar). Der weitaus überwiegende Oberflächenbereich

ļ<sub>ah</sub>

20

25

15

5

10

- 21 -

der dem Prozessraum PR zugewandten Oberfläche der Kammerwand 1, welche üblicherweise aus rostfrei m Stahl bzw. Inox besteht, ist aus einem wie noch zu erläutern sein wird inerten Material gefertigt. Gemäss der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform des Typ I Prozessmoduls ist hierzu die Kammerwand 1 mit dem erwähnten inerten Material innenbeschichtet, oder es sind an der Kammerwand 1 innen Wandungspartien mindestens mit Innenoberflächen aus dem erwähnten inerten Material montiert. Diese Beschichtung bzw. diese Inertmaterialoberflächen sind in Fig. 1 mit 15 bezeichnet.

Wie eingangs erläutert umfasst der erfindungsgemässe Herstellungsprozess zwei an sich nicht zwingend im gleichen Vakuumrezipienten durchzuführende Phasen, nämlich

- Phase 1, Ph: Aussetzen der Substratoberfläche einem zu adsorbierenden Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch bis zur Beendigung dieser Aussetzung,
- Phase 2, Ph<sub>2</sub>: Aussetzen der Substratoberfläche einer niederenergetischen Plasmaentladung und damit Reagieren des adsorbierten Reaktivgases.

Dabei kann bei Ausbildung der Plasmaentladung in Ph2 als niederenergetische Plasmaentladung mit Ionenenergien E wie eingangs spezifiziert die Atmosphäre, worin die Plasmaentladung unterhalten wird, ein zweites Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch enthalten, insbesondere bevorzugt Wasserstoff und/oder Stickstoff und/oder Sauerstoff.

Das in Fig. 1 dargestellte Typ I Prozessmodul eignet sich hervorragend für die Durchführung der Phase Ph; und/oder

5

10

15

- 22 -

 $Ph_2$ . Gemäss Fig. l führt - wie sch matisch dargestellt eine Gaszuführung 7 in den Prozessraum PR des Vakuumrezipienten 3. Wie mit dem Auswahlschalter So schematisiert, ist die Zuführleitung 7 allein für die Durchführung der Phase Phi im Rezipienten 3, mit einer Gastankanordnung  $9_{phl}$  verbunden, welche das von der Substratoberfläche zu adsorbierende Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch R1 enthält.

Wird hingegen der Vakuumrezipient 3 ausschliesslich für die Durchführung der Phase Phz eingesetzt, so wird die zuführleitung 7 mit einer Gastankanordnung  $9_{phz}$  verbunden, welche einerseits ein Edelgas, vorzugsweise Argon Ar, enthält und/oder - wie gestrichelt angedeutet - ein zweites Reaktivgas R2, vorzugsweise Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff.

Wird im Vakuumrezipienten 3 sowohl Phase Ph, wie auch Phase Ph2 durchgeführt, dann werden, wie mit der Zeitsteuereinheit 10 und dem Umschalter 11 in Fig. 1 dargestellt, in vorgegebener zeitlicher Abfolge sowohl

Gastank  $9_{ph1}$  wie auch  $9_{ph2}$  auf die Zuführleitung 7 20 geschaltet.

Im weiteren wird im Vakuumrezipienten 3, wie im Block  $10_{\rm ph2}$ dargestellt, eine Plasmaentladungsstrecke PL, nämlich eine niederenergetische Plasmaentladungsstrecke, vorgesehen,

sofern in Alleinstellung Ph2 oder kombiniert mit Ph1 im 25 Vakuumrezipienten 3 durchgeführt wird. Es sei auf die Darstellung in Fig. 1 hingewiesen, wonach der Doppelpfeil zum Block  $10_{\rm ph2}$  die Integrierung der Plasmaentladungsstrecke in den Rezipienten 3 bedeutet und Block S. in Doppellinien-

<u>ļ.</u>

25

5

- 23 -

Darstellung, dass dieser Block schematisch Alternativen bei der Realisation des Typ I Proessmoduls darstellt.

Substratträger 5 abgelegt worden ist, über die Zuführleitung 7 das Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch R<sub>1</sub> eingelassen und von der Oberfläche des Substrates adsorbiert. Danach wird das Substrat der Phase Ph<sub>2</sub> zugeführt, sei dies im selben Rezipienten 3 oder einem entsprechend ausgebildeten, weiteren Rezipienten 3. Zur

In Phase Phi wird, nachdem ein Substrat auf dem

- Beendigung des Adsorptionsvorganges ist jedenfalls der für beide Phasen verwendete Rezipient 3 wiederum auf die angegebnen Ultrahochvakuum-Bedingungen abgepumpt, oder es ist der weitere Rezipient, der auf dieses Ultrahochvakuum abgepumpt ist oder wird, bevor das Substrat mit
- adsorbiertem Gas eingeführt wird. Danach wird Edelgas, vorzugsweise Argon Ar, eingelassen und/oder das weitere Reaktivgas und die niederenergetische Plasmaentladung, dabei insbesondere bevorzugt eine DC-Entladung, erstellt. Bei der DC-Entladung wird weiter bevorzugt eine
- 20 unselbständige Entladung eingesetzt, bevorzugt mit einer thermionischen Kathode, vorzugsweise einer direkt beheizten thermionischen Kathode.

Durch gezielte Steuerung der Zeitspanne, während welcher das Substrat dem Reaktivgas R<sub>1</sub> bzw. dem Reaktivgasgemisch in Phase Ph<sub>1</sub> ausgesetzt ist, und/oder seiner Oberflächenbeschaffenheit und/oder der zugeführten Reaktivgas- bzw. Reaktivgasgemisch-Menge, kann gezielt der Belegungsgrad der Oberfläche des Substrates mit adsorbierten Gasatomen bzw. -molekülen gesteuert werden.

PZ00986

In dieser Phase  $Ph_1$  wird bevorzugterweise Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch bei einem Partialdruck  $p_p$  eingelassen, für welchen gilt

 $10^{-4}$  mbar  $\leq p_p \leq 1$  mbar.

- Im weiteren kann die Adsorptionsgeschwindigkeit, d.h. die Zeitspanne, welche benötigt wird, bis die Substratoberfläche zu einem vorgegebenen Prozentsatz mit Reaktivgas- bzw. Reaktivgasgemisch-Atomen oder -Molekülen abgesättigt ist, durch (nicht dargestelltes) Beheizen und/oder Kühlen der Substratoberfläche durch entsprechendes Beheizen und/oder Kühlen des Substratträgers 5 gesteuert werden.
  - Wie bereits eingangs erläutert wurde, werden in Phase Ph; das adsorbierte Gas an der Oberfläche des Substrates jedenfalls unter Mitwirkung von Gasionen und Elektronen, ggf. auch mittels in der Plasmaentladung gebildeter Radikalen eines zweiten Reaktivgases oder Reaktivgasgemisches R2, reagiert. Auch durch entsprechende Bemessung der Zeitspanne, während welcher die
- Substratoberfläche mit adsorbiertem Gas der Plasmaentladung ausgesetzt ist sowie der Energie der Gasionen und Elektronen und mithin der Entladung sowie der Menge ggf. vorgesehener Radikalen und ihrer Aktivität, kann auch in dieser Phase Ph2 die Menge "stabilisierter", vormals
- adsorbierter Gasatome bzw. -moleküle gesteuert werden und damit der letztendlich resultierende Belegungsgrad der Oberfläche mit Atomen bzw. Molekülen. In den meisten Fällen wird man bestrebt sein, eine durchgehende einmolekulare bzw. einatomare Monolage auf der Substratfläche zu

realisieren, also mit hundertprozentiger Absättigung, bei der Atom an Atom liegen bzw. Molekül an Molekül.

Bevorzugterweise wird als Material der dem Prozessraum PR zugewandten Oberfläche 15 gemäss Fig. 1 ein dielektrisches Material eingesetzt. Es muss je nach dem, für welche Verfahrensphasen der Vakuumrezipient 3 eingesetzt wird, inert sein gegenüber dem Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch  $R_1$  und/oder gegenüber dem ggf. in Phase  $Ph_2$  eingesetzten, plasmaaktivieren zweiten Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch  $R_2$ .

Bevorzugterweise wird für diese Oberfläche 15 mindestens eines der in nachfolgender Gruppe G aufgeführten Materialien eingesetzt:

Quarz, Graphit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid,

- Aluminiumoxid, Titanoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Zirkonoxid, diamantahnlicher Kohlenstoff oder Diamant, letztere Oberflächenmaterialien als Schichtmaterialien.
  - In Fig. 2 ist in einer Darstellung analog zu derjenigen von Fig. 1, weiterhin schematisch, eine bevorzugte
- Ausführungsform des erfindungsgemässen Typ I Prozessmoduls gemäss Fig. 1 dargestellt. Bezüglich Prozessführung, vorgesehene Gasvorräte sowie ggf. vorgesehene Plasmaentladungsstrecke gelten die im Zusammenhang mit Fig. 1 gemachten Ausführungen identisch, ebenso bezüglich
- Verfahrensführung. In Fig. 2 sind für die bereits in Fig. 1 beschriebenen Teile dieselben Bezugszeichen verwendet. Im Unterschied zur Ausführungsform gemass Fig. 1 ist bei der Ausführungsform gemäss Fig. 2 der Prozessraum PR durch eine entlang überwiegender Abschnitte der Kammerwand 1,

H

10

15

25

weiterhin bevorzugt aus rostfreiem Stahl bzw. Inox, beabstandete Prozessraumwandung 14 begrenzt. Mindestens ihre dem Prozessraum PR zugewandte Oberfläche 15a ist aus dem bereits im Zusammenhang mit Fig. 1 erläuterten inerten Material gefertigt, wie erwähnt vorzugsweise aus dielektrischem, dabei weiterhin insbesondere bevorzugt aus mindestens einem der Materialien der Gruppe G.

Die eigentlich eine Prozessraumummantelung innerhalb der Vakuumkammer mit Wand 1 bildende Wandung 14 kann dabei aus dem die Oberfläche 15a bildenden Material bestehen, oder es ist das die Oberfläche 15a bildende inerte Material auf einer tragenden, der Wandung 1 zugewandten Wandung (nicht dargestellt) aufgebaut, wie beispielsweise aufgeschichtet. Diese Trägerwand ist dann, weil dem Prozessraum PR nicht ausgesetzt, beispielsweise aus rostfreiem Stahl bzw. Inox. Durch den Pumpanschluss 11 bzw. die Pumpe 13 wird der Prozessraum PR auf den im Zusammenhang mit Fig. 1 erläuterten Restgaspartialdruck abgepumpt, wahrend beispielsweise – und wie in Fig. 2 gezeigt – der Zwischenraum ZW zwischen Vakuumkammerwand 1 und Ummantelung

Zwischenraum ZW zwischen Vakuumkammerwand 1 und Ummantelung 14 über einen separaten Pumpanschluss 11a durch dieselbe oder durch eine andere Vakuumpumpe abgepumpt wird.

Der Fachmann erkennt ohne weiteres, dass auch beim Einsatz derselben Pumpe 13 zum Abpumpen beider Räume, nämlich des Prozessraumes PR sowie des Zwischenraumes ZW, entsprechende steuerbare Drosselorgane in den zugeordneten Pumpstutzen 11 bzw. 11a eingebaut werden konnen. Bezüglich des niederenergetischen Plasmas, welches zur Durchführung von Phase Ph2 des erfindungsgemässen Verfahrens auch am Modul

gemäss Fig. 2 eingesetzt wird, gelten die bereits im Zusammenhang mit Fig. 1 gemachten Erläuterungen. Die bei der Ausführungsform gemäss Fig. 2 vorgesehene, durch die Wandung 14 gebildete Prozessraumummantelung ist bevorzugterweise am Rezipienten 3a auswechselbar gestaltet.

Das anschliessend zu erläuternde, in den Fig. 3 und 4 gezeigte Prozessmodul des Typs II wird im Rahmen des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens bevorzugterweise als Reinigungsmodul eingesetzt. Wie eingangs erwähnt wurde,

- ist es höchst vorteilhaft, die Substratoberfläche, bevor sie der Gasadsorption zugeführt wird, zu konditionieren bzw. zu reinigen. Bevorzugterweise erfolgt dies mit plasmaaktiviertem Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch, vorzugsweise mittels plasmaaktiviertem Wasserstoff. Auch hier wird ein niederenergerisches Plasma Giogogatet wird.
- hier wird ein niederenergetisches Plasma eingesetzt mit Ionenenergien Er an der Substratoberfläche im oben angegebenen Bereich. Als Plasmaentladung wird dabei bevorzugt eine DC-Entladung eingesetzt, besonders bevorzugt eine unselbständige Entladung. Als dabei bevorzugte
- Ausführungsvariante wird wiederum eine Entladung mit thermionischer Kathode, insbesondere bevorzugt mit direkt beheizter, thermionischer Kathode eingesetzt.

Nebst dem Vorsehen eines derartigen Substratoberflächen-Konditionierungs- bzw. -Reinigungsschrittes vor der

Gasadsorptionsphase Ph<sub>1</sub>, insbesondere vor dem erstmaligen, kann es auch angezeigt sein, einen solchen

Oberflächenbehandlungsschritt nach Beendigung der oben definierten Phase Ph<sub>2</sub> des erfindungsgemässen Verfahrens vorzusehen. Wie erwähnt werden hierzu bevorzugterweise die

P200986

roccesso . ..ceso

nachfolgend erläuterten Prozessmodule Typ II gemäss den Fig. 3 bzw. 4 eingesetzt.

Das in Fig. 3 dargestellte Modul unterscheidet sich von den in Fig. 2 dargestellten lediglich dadurch, dass die den Prozessraum PR umschliessende Oberfläche 15b den im Zusammenhang mit dem Prozessmodul gemäss Fig. 2 erläuterten Inertheits-Anforderungen nicht genügt, indem die Wandung 14a, beispielsweise wie die Wandung 1, aus rostfreiem Stahl bzw. Inox oder einem anderen Metall gefertigt ist. Dabei enthält die Gastankanordnung 9<sub>R</sub> ein insbesondere zu Reinigungszwecken eingesetztes Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch R<sub>r</sub>, und es ist im Rezipienten 3a eine (nicht dargestellte) den obigen Anforderungen genügende,

Die metallische Wandung 14a ist bevorzugterweise auswechselbar, so dass das Prozessmodul Typ II in Ausführungsform gemäss Fig. 3 ohne weiteres in ein Prozessmodul Typ I gemäss Fig. 2 und umgekehrt gewandelt werden kann.

niederenergetische Plasmaentladungsstrecke vorgesehen.

- In Fig. 4 ist, weiterhin in Darstellung analog zu den Fig. 1 bis 3, eine weiter vereinfachte Ausführungsform des Moduls vom Typ II dargestellt. Im Unterschied zu dem anhand von Fig. 3 erläuterten ist hier der Prozessraum PR direkt durch die Kammerwandung 1 begrenzt, mit einer Oberfläche,
- Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Module Typ I gemäss Fig. 1 bzw. Fig. 2 und Typ II gemäss den Fig. 3 bzw. 4 durch entsprechendes Entfernen bzw. Einsetzen von

die beispielsweise aus rostfreiem Stahl bzw. Inox besteht.

**-** 29 -

Prozessraumummantelungen 14, 14a ineinander gewandelt werden können.

In Fig. 5 ist eine bevorzugte Realisationsform des Typ I Prozessmoduls gemäss Fig. 2 dargestellt. Es 1st darauf

- hinzuweisen, dass alle vom Modul gemäss Fig. 2 ausgehenden, 5 beim Modul gemäss Fig. 5 zusätzlichen, spezifisch bevorzugt eingesetzten Massnahmen, am prinzipiellen Modul gemäss Fig. 2 einzeln oder in beliebigen Teilkombinationen realisiert werden können. Das Prozessmodul gemäss Fig. 5 ist
- 10 ausgelegt, um daran beide Phasen  $Ph_1$  und  $Ph_2$  des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens durchzuführen.

Entsprechend sind auch die Taktverhältnisse zeitgesteuert und die Gaszuführungen phasenabhängig gesteuert.

Die Rezipientenwand 101 des Prozessmoduls gemäss Fig. 5, 15 vorzugsweise aus rostfreiem Stahl bzw. Inox gefertigt, trägt zentral, bevorzugterweise an ihrer oberen Stirnplatte 103, eine Elektronenquelle 105 zur Miterzeugung der Plasmaentladung im Prozessraum PR in Phase Phz des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens. Bei den im

Rahmen der erfindungsgemäss geforderten tiefen 20 Ionenenergien im Substratbereich, auch für den Einsatz eines zweiten Reaktivgases bzw. Reaktivgasesgemisches in Phase  $Ph_2$ , können ggf. auch andere Plasmen, wie beispielsweise Mikrowellenplasmen, eingesetzt werden als das nachfolgend beschriebene. 25

Es wird bevorzugterweise eine Elektronenquelle, wie die Elektronenquelle 105, eingesetzt, welche Elektronen mit einer Elektronenenergie von höchstens 100 eV, vorzugsweise von höchstens 50 eV, abgibt. In bevorzugter Ausführungsform

P200986

<u>l</u>

e jul



- 30 -

wird dabei die mit der Elektronenquelle unselbständige Entladung als DC-Entladung realisiert. Die Elektronenquelle 105 gemäss Fig. 5 ist bevorzugt gebildet durch eine thermionische Kathode, vorzugsweise eine direkt beheizte

- thermionische Kathode 107, eingebaut in eine Kathodenkammer 109 mit elektrisch von der Rezipientenwand 101, 103 isolierter Kathodenkammerwand. Die Kathodenkammer kommuniziert über eine Blende 111 mit dem Prozessraum PR. Das in Phase  $Ph_2$  eingesetzte Edelgas, bevorzugterweise
- Argon, wird, weiter bevorzugt (nicht dargestellt), in die Kathodenkammer 109 eingelassen, unter anderem, um die thermionische Kathode 107 vor Einflüssen eines ggf. auch in Phase  $Ph_2$  eingesetzten zweiten Reaktivgases bzw. Reaktivgasgemisches zu schützen und eine höhere Elektronenemissionsrate zu ermöglichen.
  - Von der Rezipientenwand 101, 103 beabstandet und mit ihr den Zwischenraum ZW aufspannend, ist, den Prozessraum PR umschliessend, die Prozessraumummantelung 113, in Analogie zu Fig. 2, vorzugsweise auswechselbar montiert. Der
- 20 Prozessraum PR innerhalb der Ummantelung 113 sowie der Zwischenraum ZW werden hier über denselben Pumpanschluss 115 gepumpt. Dabei können ggf. unterschiedliche Pumpquerschnitte von diesem Anschluss 115 einerseits zum Zwischenraum ZW, anderseits zum Prozessraum PR führen.
- 25 Innerhalb des Prozessraumes PR wirkt, für die Verfahrensphase Ph2, eine Anodenanordnung. Diese ist bevorzugterweise durch zwei oder mehrere konzentrisch zur Blendenachse A angeordnete Anoden 117a bzw. 117b gebildet. Sie sind (nicht dargestellt) je unabhängig voneinander auf

P200986

rocess.

Massepotential oder auf jeweilige elektrische
Anodenpotentiale schaltbar, welche, weiter bevorzugt,
unabhängig voneinander eingestellt werden können. Weiter
bevorzugt ist die metallische Rezipientenwand 101, 103 auf

- Bezugspotential, vorzugsweise Massepotential, gelegt. Die entlang der Blendenachse A versetzten Anoden 117a, 117b sind, nebst unabhängig voneinander elektrisch betreibbar, bevorzugterweise (nicht dargestellt) auch unabhängig voneinander beheizbar bzw. kühlbar. Dies wird dadurch realisiert, dass in diesen Anoden Temperiermediums eitungen
- 10 realisiert, dass in diesen Anoden Temperiermediumsleitungen geführt sind und/oder Heizwendeln eingebaut sind.

Strichpunktiert ist in Fig. 5 der durch die bevorzugt eingesetzte Plasmaerzeugungsanordnung gebildete Plasmastrahl PL dargestellt mit bei V rein heuristisch

- eingetragener Plasmadichteverteilung koaxial zur Blendenachse A. In Phase Ph<sub>2</sub> ist dabei die Substratoberfläche mit dem adsorbierten Reaktivgas direkt der Plasmaentladung PL ausgesetzt. Durch entsprechende Beaufschlagung der Anoden 117a und 117b mit anodischen
- Potentialen bzw. durch gesteuerte Temperierung dieser Anoden kann die Plasmadichteverteilung V gezielt eingestellt, insbesondere, über die Substratoberfläche, mindestens genähert konstant verteilt eingestellt werden.
- Im Prozessraum PR ist ein Substrathalter 119 montiert bzw.

  25 ist, wie noch zu erläutern sein wird, dem Prozessraum PR
  gesteuerte zuführbar. Obwohl es durchaus möglich ist, den
  Substrathalter 119 für die bevorzugte Behandlung
  scheibenförmiger Substrate 120, eine Trägerfläche 119a
  definierend, mit dieser Trägerfläche 119a parallel zur

P200986

آآا ه

1

Ŀ

Blendenachse A, diesbezüglich schiefwinklig oder diesbezüglich gemäss Fig. 5 senkrecht, aber exzentrisch anzuordnen, wird in weitaus bevorzugter Ausführungsform der Substrathalter 119 mit seiner Trägerfläche 119a zur Achse A der Blende 111 konzentrisch und im wesentlichen senkrecht angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist mittels eines externen Antriebes 121 der Substrathalter 119, wie mit dem Doppelpfeil F dargestellt, gegen die durch die Prozessraumummantelung 113 definierte lichte Aufnahmeöffnung 123 hin- bzw. von ihr rückholbar. Ist der

- Substrathalter 119 mittels des Antriebes 121 vollständig gegen den Prozessraum PR hochgefahren, so verschlieset seine Randpartie 125 die lichte Öffnung 123 der
- Prozessraumummantelung 113 mindestens so, dass in der Phase Ph<sub>2</sub> Ladungsträger gehindert werden, aus dem Prozessraum PR auszutreten und in der Verfahrensphase Ph<sub>1</sub> nachhaltig verhindert wird, dass zu adsorbierendes Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch in den Zwischenraum ZW austritt.
- 20 Ein wie erwähnt bevorzugt flächiges bzw. scheibenförmiges Substrat 120 wird durch ein Schlitzventil 129 auf stationäre Aufnahmestützen 126 abgelegt, während der Substrathalter 119 abgesenkt ist. Danach wird der Substrathalter 119 angehoben, untergreift mit seiner
- 25 Trägerfläche 119a das Substrat 120 und hebt dieses von den stationären Stützen 126 ab. Das Substrat 120 wird hochbewegt in den Prozessraum PR, dabei, bei Erreichen der Bearbeitungsposition, verschliesst der Substrathalter 119

10

- 33 -

mit seiner Randfläche 125 den Prozessraum im erwähnten Ausmasse.

Die Stützen 126 sind an einer Substrattemperiereinrichtung 127 montiert, welche über Temperiermedium-Zu- und ~

Ableitungen 128 Temperiermedium-beaufschlagt 1st. Wie erwähnt kann durch entsprechende Steuerung der Substratoberflächen-Temperatur, insbesondere in Phase Ph., die Gasadsorptionsrate gesteuert werden.

Gestrichelt ist in Fig. 5 der Substrathalter 119 in seiner Bearbeitungsposition dargestellt.

Auch die Rezipientenwandung 101 und deren stirnseitige Abschlussplatten 103 bzw. 131 sind temperiert, vorzugsweise gekühlt, insbesondere in Phase Ph2 des erfinungsgemässen Herstellungsverfahrens. Hierzu ist die die Ummantelung bildenden Wandung 101 als Doppelwandung ausgebildet mit dazwischen eingebautem Temperiermediumssystem. Ebenso sind in den Stirnplatten 103 bzw. 131 Temperiermedium-Leitungssysteme eingebaut.

Ausserhalb des Vakuumrezipienten sind Helmholtz-Spulen 133 sowie, verteilt, Umlenkspulen 135 montiert. Mittels der Helmholtz-Spulen 133 wird ein im wesentlichen zur Achse A paralleles und diesbezüglich symmetrisches Magnetfeldmuster im Prozessraum PR erzeugt, dies insbesondere in Phase Ph<sub>2</sub> des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens. Dieses

Magnetfeldmuster kann mit Hilfe der Umlenkspulen 135 in Ebenen E senkrecht zur Achse A, wie in Fig. 6 schematisch dargestellt, verschoben werden. Durch diese "Verschiebung" der Magnetfeldstärkeverteilung HA ergibt sich eine "Verschiebung" der Plasmadichteverteilung V entlang des

Substrates 120. Damit wird eine "Relativbewegung" zwischen Plasmadichteverteilung V und zu behandelnder Substratoberfläche erreicht, wie wenn das Substrat bezüglich des Plasmas PL mit zeitlich konstanter

- Plasmadichteverteilung verschoben wurde. Durch diese Feldverteilungssteuerung ergibt sich am Substrat mithin der gleiche Effekt, wie wenn dieses bezuglich des Plasmas PL mechanisch bewegt würde, ohne aber eine mechanische Substratbewegung vorzusehen.
- 10 Für die Realisierung der Phase Phi des erfindungsgemässen Verfahrens wird zu adsorbierendes Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch, nachdem das bevorzugterweise vorgängig gereinigte Substrat 120 in Bearbeitungsposition gefahren wurde, über Reaktivgaseinlass 137 in den Prozessraum PR
- eingelassen. Dabei ist wie dargestellt der Reaktivgaseinlass, vorzugsweise koaxial zur Achse A, im unmittelbaren Bereich des in Bearbeitungsposition liegenden Substrates 120 bzw. Substratträgers 119 angeordnet, mit Einlassöffnungen im wesentlichen parallel zu der zu
- behandelnden Substratfläche. Wie erwähnt wurde, ist der bevorzugt aus rostfreiem Stahl aufgebaute Vakuumrezipient 101, 103 insbesondere in Phase Ph<sub>2</sub> bevorzugt intensiv gekühlt. Er genügt UHV-Bedingungen. Die intensive Kühlung in Phase Ph<sub>2</sub> verhindert das Aufheizen des Stahls und die
- damit verbundene Freisetzung von kohlenstoffhaltigen Gasen aus dem Stahl, insbesondere während der Phase Ph2.

Bezüglich des Materials der Prozessraumummantelung 113, insbesondere deren dem Prozess ausgesetzten Oberfläche, gilt das bereits anhand von Fig. l Erläuterte: Das inerte

Material, vorzugsweise ein dielektrisches und wie erwähnt bevorzugt aus der Materialgruppe G gewählt, ist auch bei wesentlich höheren Temperaturen als der Prozesstemperatur stabil bezüglich verwendeten, zu adsorbierenden

- Reaktivgasen R<sub>1</sub> (Fig. 1) und den ggf. der
  Plasmaentladungsatmosphäre in Phase Ph<sub>2</sub> zugeführten zweiten
  Reaktivgasen (R<sub>2</sub>), wie insbesondere bezüglich Wasserstoff,
  Silan, German, Diboran, Chlor, NF<sub>3</sub>, HCl, SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,
  N<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>4</sub>. Damit wird erreicht, dass es zu keinen
- Kontaminationen des Substrates 120 kommt. Eine Störbeschichtung der inneren Oberfläche der Prozessraumummantelung 113 ist nur unter dem Aspekt der Partikelbildung kritisch. Eine dünne Störbeschichtung durch Gasadsorption und anschliessende Plasmabehandlung kann
- sogar bevorzugt werden, um eine noch bessere Reinheit des Prozesses zu gewährleisten, der dann praktisch ausschliesslich durch Prozess-inhärentes Material umgeben ist.
- Bei den Typ I Prozessmodulen wird die Vakuumkammerwand üblicherweise aus rostfreiem Stahl nicht beschichtet, weil sie durch die Prozessraumummantelung 113 vor den reaktiven Gasen und dem Plasma geschützt ist, weiter weil die wie in Fig. 5 dargestellte intensive Kühlung eine Abscheidung aus der Gasphase dort zusätzlich stark reduziert. Was bezüglich
- der inneren Oberfläche der Prozessraumummantelung 113 gilt, gilt auch für dem Prozess ausgesetzten Oberflächen des Substrathalters 119.

Die Prozessraumummantelung 113 wird bevorzugterweise mehrteilig (nicht dargestellt) ausgebildet, so dass sie

P200986

roorsse roesol

ohne Demontage der Anordnungen 117a, 117b entfernt bzw. ausgewechselt werden kann.

Durch Entfernen der in Fig. 5 dargestellten
Prozessraumummantelung 113 wird eine bevorzugte
Ausführungsform des Prozessmoduls Typ II realisiert, bzw.
durch Ersatz der Prozessraumummantelung 113 durch eine
ebenso geformte Ummantelung aus einem Metall, ein
Prozessmodul des Typs II gemäss Fig. 3.

Es sei wiederholt, dass im Prozessmodul des Typs I,

bevorzugt ausgebildet gemäss Fig. 5, die Phasen Ph1
und/oder Ph2 des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens
durchgeführt werden, hingegen bevorzugterweise in Modulen
des Typs II der Phase Ph1 vorgelagerte und/oder der Phase
Ph2 nachgelagerte Oberflächen-Konditionierungs- bzw. -Reinigungsschritte, bevorzugt in einem niederenergetischen
Wasserstoffplasma.

In den Fig. 7 und 8 sind in Form von Ablaufdiagrammen zwei mögliche Realisationsformen des erfindungsgemassen Herstellungsverfahrens dargestellt. Gemäss Fig. 7 seien 20 mehrere unterschiedliche Atom-Monolagen übereinander abzulegen, beispielsweise zur Herstellung einer heteroepitaktisch aufgewachsenen Schicht. Die Substrate werden erst einem Reinigungsmodul R, vorzugsweise ausgebildet gemäss den Modulen Typ II, zugeführt, worin, 25 weiter bevorzugt, eine Oberflächenreinigung in einem wie definiert niederenergetischen Wasserstoffplasma erfolgt. Ein betrachtetes Substrat wird nach Reinigung R einem

Prozessmodul des Typs I zugeführt, worin die Verfahrensphase  $Ph_{11}$  mit Absorption eines ersten

noorase loes

Reaktivgases erfolgt. Anschliessend wird das Substrat zur Realisation der Phase Ph2 einem Prozessmodul, bevorzugterweise des Typs I, zugeführt mit, wie erwähnt wurde, Gaszuführung – Edelgas und/oder Reaktivgas – und niederenergetischer Plasmaentladung. Nach Durchführung der Phase Ph2 wird das Substrat einem weiteren Prozessmodul des Typs I zugeführt und dort mit einem weiteren zu adsorbierenden Reaktivgas oder Reaktivgasgemisch – Ph12 – beaufschlagt. Wiederum wird es danach im zentralen Prozessmodul des Typs I der Verfahrensphase Ph2 unterzogen, um danach ggf. Weiteren Prozessmodulen einem danach ggf.

- Prozessmodul des Typs I der Verfahrensphase Ph2 unterzogen, um danach ggf. weiteren Prozessmodulen des Typs I zugeführt zu werden, wo das Substrat weiteren zu adsorbierenden Reaktivgasgemischen bzw. Reaktivgasen unterworfen wird, Ph1, etc.
- Dadurch werden, sollen epitaktische Schichte aufgewachsen werden, hetercepitaktische Schichten abgelegt. Pendelt das Substrat, wie gestrichelt dargestellt, zwischen Prozessphase Ph<sub>2</sub> und einer Prozessphase, z.B. Ph<sub>11</sub>, hin und her, so wird im Falle epitaktischen Aufwachsens eine homoepitaktische Schicht aufgewachsen.

Im Unterschied zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Fig. 7 wird bei der Durchführung gemäss Fig. 8 vorzugsweise nach jedem Ablegen einer Atom-Monolage ein Reinigungsschritt der Substratoberfläche vorgenommen.

Dabei kann dieser Reinigungsschritt R bevorzugterweise immer gleich ausgebildet sein wie der Reinigungsschritt, welcher an der Substratoberfläche durchgeführt wird, bevor sie überhaupt dem ersten Adsorptionsschritt gemäss einer ersten Verfahrensphase Ph<sub>11</sub> unterzogen wird. Es wird also

auch nach Ablegen einer atomaren Monolage eine Oberflächenreinigung am Substrat durchgeführt, in einem niederenergetischen Plasma, vorzugsweise einem niederenergetischen Wasserstoffplasma. Folgen wir wiederum einem betrachteten Substrat. Nach Reinigung im Prozess R wird es einem ersten Prozessmodul des Typs I zugeführt, wo es ein erstes Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch adsorbiert, Ph<sub>11</sub>. Anschliessend wird es einem weiteren Prozessmodul des Typs I zugeführt, woran die Verfahrensphase Ph<sub>2</sub>, d.h.

- Plasmabehandlung, ggf. unter Beifügung von Ionen und Radikalen eines zweiten plasmaaktivierten Reaktivgases, insbesondere bevorzugt von Wasserstoff und/oder Stickstoff und/oder Sauerstoff, durchgeführt wird.
  - Nach Beendigung dieser Verfahrensphase Ph<sub>2</sub> wird das Substrat wiederum dem Reinigungsprozess R, bevorzugt in einem Modul des Typs II, zugeführt, danach einem weiteren Modul des Typs I, wo es ein weiteres Reaktivgas bzw. Reaktivgasgemisch, in der Phase Ph<sub>12</sub>, adsorbiert. Es wird danach, wiederum über die Verfahrensphase Ph<sub>2</sub>, dem
- 20 Reinigungsschritt R zugeführt, etc. Hier ist ersichtlich, dass, ausgangsseitig der die Prozessphasen Ph<sub>1x</sub> durchführenden Module, ein Transport über ein die Phase Ph<sub>2</sub> durchführendes Modul zum Reinigungsmodul erfolgt, von wo aus, praktisch zentral, die die jeweilige Phase Ph<sub>1x</sub>
- 25 durchführenden Prozessmodule mit Substraten gespiesen werden.

Bevorzugterweise werden diese oder gleichgeartete, relativ komplexe Prozessabfolgen flexibel in einer vorzugsweise frei programmierbaren Vakuumbehandlungsanlage durchgeführt,

- 39 -

innerhalb welcher ein zentrales Transportmodul die jeweiligen Prozess- und Konditionierungs- bzw. Reinigungsmodule beschickt.

Schematisch und rein beispielsweise ist eine solche Anlage in Fig. 9 dargestellt, mit zwei Reinigungsmodulen R des Typs II, zwei Modulen des Typs I zur Durchführung der Verfahrensphasen Ph<sub>2</sub> sowie zwei Modulen des Typs I zur Durchführung der Verfahrensphasen Ph<sub>12</sub> und Ph<sub>11</sub>.



## Patentansprüche:

5

Ī

는 를 15 진

10

- Verfahren zur Herstellung materialbeaufschlagter Substrate, bei dem:
- a) mindestens ein Substrat in einen evakuierten Vakuumrezipienten eingeführt wird;
  - b) die zu beaufschlagende Oberfläche des Substrates einem Reaktivgas ausgesetzt wird, das an der Oberfläche adsorbiert wird;
  - c) die Aussetzung der Oberfläche an das Reaktivgas beendet wird;
  - d) das an der Oberfläche adsorbierte Reaktivgas reagiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass
- d<sub>1</sub>) die Oberfläche mit dem adsorbierten Gas einer niederenergetischen Plasmaentladung mit Ionenenergie E10 an der Substratoberfläche von

 $0 \text{ eV} < E_{Io} \leq 20 \text{ eV}$ 

und Elektronenenergie E.o

0 eV < E<sub>eo</sub>  $\leq$  100 eV

ausgesetzt wird;

- 20 d2) das adsorbierte Reaktivgas mindestens unter Mitwirkung von plasmaerzeugten Ionen und Elektronen reagiert wird.
  - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaentladung mit einer Ionenenergie  $E_{\rm Io}$  an der Oberfläche des Substrates von

25  $0 \text{ eV} < E_{10} \leq 15 \text{ eV}$ 

10



318 S43

- 41 -

realisiert wird.

- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das adsorbierte Reaktivgas eine Reaktivgasgemisch ist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaentladung in einer Edelgas-Atmosphäre unterhalten wird.
  - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaentladung in einer Argon-Atmosphäre unterhalten wird.
  - 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaentladung in einer Atmosphäre erzeugt wird, welche ein weiteres Reaktivgas oder -Gasgemisch enthält.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktivgas oder -Gasgemisch mindestens eines der Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff enthält.
  - 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktivgas oder -Gasgemisch Wasserstoff enthält, vorzugsweise Wasserstoff ist.
  - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Vakuumrezipienten auf einen Druck (p<sub>v</sub>) evakuiert, für den gilt:

 $10^{-11} \text{ mbar } \le p_v \le 10^{-0} \text{ mbar}.$ 

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu adsorbierende Reaktivgas bis zu einem Partialdruck pp einlässt, für welches gilt

20

5



- 42 -

## $10^{-4}$ mbar $\leq p_p \leq 1$ mbar.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasabsorptions-Rate an der Oberfläche durch Beheizen/Kühlen der Oberfläche gesteuert wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aussetzung beendet, indem man das Substrat aus dem evakuierten Vakuumrezipienten in einen weiteren evakuierten Vakuumrezipienten überführt.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aussetzung der Oberfläche beendet durch Abpumpen des verbleibenden adsorbierten Reaktivgases aus dem evakuierten Vakuumrezipienten.
  - Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktivqas bis zum Erreichen eines Druckes pv' abpumpt, für welchen gilt:

$$10^{-11} \text{ mbar} \le p_v' \le 10^{-8} \text{ mbar}.$$

- Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat der Plasmabehandlung mindestens während einer vorgegebenen Minimal-Zeitspanne aussetzt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens die Schritte b) bis d2) mindestens zweimal durchläuft.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch 25 gekennzeichnet, dass man nach Durchführen mindestens eines

318 S45

- 43 -

15

Schrittes  $d_2$ ) ein geändertes Material auf die Oberfläche aufbringt.

- 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das weitere Material mittels eines Vakuumbeschichtungsprozesses, nasschemisch oder galvanisch aufbringt.
- 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-18, dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Aussetzen der Oberfläche dem zu adsorbierenden Reaktivgas die Oberfläche einem niederenergetischen Edelgasplasma, vorzugsweise Argon-Plasma, aussetzt mit Ionenenergien  $E_{11}$  an der Oberfläche von

$$0 \text{ eV} < E_{11} \le 20 \text{ eV},$$

vorzugsweise

$$0 \text{ eV} < E_{\text{fl}} \leq 15 \text{ eV}$$

und Elektronenenergie Eel von

0 eV < 
$$E_{el} \le 100$$
 eV.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 19, dadurch gekennzeichnet, dass man, vor dem Aussetzen der Oberfläche dem zu adsorbierenden Reaktivgas, die Oberfläche einer niederenergetischen Plasmaentladung in einer Atomatmosphäre, die ein weiteres Reaktivgas enthält, aussetzt, wobei für die Jonenenergie E<sub>I2</sub> an der Substratoberfläche gilt:

25 0 eV 
$$< E_{12} \le 20$$
 eV

vorzugsweise

44 -

0 eV < E<sub>12</sub>  $\le$  15 eV

bei Elektronenenergie Eez von

 $0 \text{ eV} < E_{e2} \le 100 \text{ eV}.$ 

- 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, 5 dass das weitere Reaktivgas mindestens eines der Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff ist.
  - 22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktivgas Wasserstoff enthält, vorzugsweise Wasserstoff ist.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 22, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Reagieren des adsorbierten Reaktivgases die Oberfläche einem niederenergetischen Edelgasplasma, vorzugsweise Argon-Plasma, aussetzt mit einer Ionenenergie  $E_{13}$  an der Oberfläche von

0 eV <  $E_{13} \le 20$  eV,

voržugsweise

0 eV <  $E_{13} \le 15$  eV

und Elektronenenergie Ee3

20  $0 \text{ eV} < E_{\circ 3} \le 100 \text{ eV}.$ 

> 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 23, dadurch gekennzeichnet, dass man, nach dem Reagieren des adsorbierten Reaktivgases, die Oberfläche einer niederenergetischen Plasmaentladung in einer Atmosphäre, die ein weiteres Reaktivgas enthält, aussetzt, wobei für die Ionenenergie E14 an der Substratoberfläche gilt:

P200986

25

318 S47

20

25

- 45 -

 $0 \text{ eV} < E_{14} \le 20 \text{ eV},$ 

vorzugsweise

 $0 \text{ eV} < E_{14} \le 15 \text{ eV}$ 

und mit Elektronenenergie Eo4

 $0 \text{ eV} < E_{e4} \le 100 \text{ eV}.$ 

- 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktivgas mindestens eines der Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff ist.
- 26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reaktivgas Wasserstoff enthält, vorzugsweise ist.
- 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeaufschlagung mittels mindestens einem der folgenden Materialien erfolgt:
- Oxide oder Nitride oder Oxinitride von Si, Ge, Ti, Ta, Hf, Zr, Al, Wb, W und/oder der folgenden Metalle:

  Al, Ti, Cu, W, Ta.
  - 28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbaufschlagung mittels mindestens einem der folgenden Materialien erfolgt:

Siliziumoxid, Tantaloxid, Zirkonoxid, Titannitrid, Tantalnitrid, Wolframnitrid, (TaSi),Ny.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 26, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensschritte in einem Vakuumrezipienten durchgeführt werden.

gi Ξ <u>µ</u> 15 

U 

رايط

20

5

- 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte in mindestens zwei Vakuumrezipienten durchgeführt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die die Oberfläche des Substrates umgebende Prozessatmosphäre während mindestens einer der Phasen, bestehend aus den Schritten b) und c) und/oder d) bis  $d_2$ ), von der Innenwand eines an Umgebung liegenden Vakuumrezipienten getrennt wird.
- 10 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die zu beaufschlagende Oberfläche die Oberfläche eines bereits beaufschlagten oder beschichteten Substrates umfasst.
  - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche vor dem Absorptionsschritt und/oder nach dem Reagieren des adsorbierten Reaktivgases oder -gasgemisches einem plasmaunterstützten Reinigungsschritt ausgesetzt wird, bei dem in einen Prozessraum eingelassenen Reaktivgas oder gasgemisch - vorzugsweise Wasserstoff enthaltend - mittels einer niederenergetischen Plasmaentladung mit Ionenenergie Er an der Substratoberfläche von

$$0 \text{ eV} < E_r \leq 20 \text{ eV}$$

vorzugsweise

$$0 \text{ eV} < E_r \le 15 \text{ eV}$$

aktiviert wird, bei einer Elektronenenergie Eer von

$$0 \text{ eV} < E_{ex} \le 100 \text{ eV}.$$

PZ00986

10

15

- 47 -

- 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass während des mindestens einen Reinigungsschrittes die Reinigungsprozessatmosphäre mittels einer metallischen Umkapselung von der Innenwandung des an Umgebung liegenden Reinigungsvakuumrezipienten abgetrennt wird oder und dies bevorzugt diese Prozessatmosphäre direkt durch die Innenwandung eines an Umgebung liegenden Reinigungsvakuumrezipienten begrenzt wird.
- 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass man durch eine einzige Abfolge der Schritte a) bis  $d_z$ ) eine Atom-Monolage auf die Oberfläche aufbringt.
- 36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Wiederholen der Schritte b) bis d) eine epitaktische Schicht aufwächst, mit Reaktivgaswechsel heteroepitaktische, ohne Reaktivgaswechel homoepitaktische.
- 37. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass man nach Durchführung einer
- vorgegebenen Anzahl Durchläufe der Schritte b bis d)
  sequentiell an mehreren Substraten den Prozessraum des
  Vakuumrezipienten einem plasmaunterstützten ProzessraumReinigungsschritt ohne eingeführtes Substrat unterzieht
  oder mit Substrat-Attrappe, welcher Prozessraum-
- 25 Reinigungsschritt bevorzugt erst einen Ätzschritt umfasst, danach einen Reinigungsschritt, bevorzugt in einem Plasma, enthaltend Wasserstoff, Edelgas oder eine Mischung daraus.
  - 38. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass man vor Schritt a) und/oder nach

- 48 -

Schritt  $d_z$ ) das Substrat örtlich vom Vakuumrezipienten getrennt einem Substratreinigungsschritt unterzieht und den Transport des Substrates dazwischen in Vakuum vornimmt.

- Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Transport in Vakuum mindestens stückweise linear erfolgt oder, und bevorzugt, entlang einer Kreisbahn, mit linearen Zuführbewegungen zu den erwähnten Rezipienten, vorzugsweise mit bezüglich Kreisbahn radialer Bewegungskomponente.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 39, dadurch 10 gekennzeichnet, dass man während den Schritten b) bis und mit d) die Prozessatmosphäre, welcher die Oberfläche ausgesetzt ist, von der Innenwandung eines an Umgebung liegenden Vakuumrezipienten trennt mittels einer im Neuzustand chemisch gegen das zu adsorbierende Reaktivgas <u>i</u> 15 oder -gasgemisch und/oder gegen ein zweites plasmaaktiviertes Reaktivgas oder -gasgemisch inerten Oberfläche, vorzugsweise mittels einer dielektrischen oder graphitischen Oberfläche.
  - 41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, 20 dass die inerte Oberfläche die Oberfläche einer Trennwand ist, die entlang überwiegender Flächenabschnitte von der Innenwandung des Vakuumrczipienten beabstandet wird.
  - 42. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 40 oder 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche zur 25 Trennung im Neuzustand aus mindestens einem der folgenden Materialien realisiert wird:

Quarz, Graphit, Siliziumkarbid, Siliziumnitrid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Zirkonoxid

15

20

- 49 -

oder einer geschichteten Kombination dieser Materialien, dann auch mit diamantahnlichem Kohlenstoff oder Diamant.

- 43. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass man die Plasmaentladung mit einer Elektronenquelle mit Elektronenenergie  $E_e \leq 50$  eV, insbesondere bevorzugt mittels einer DC-Entladung realisiert.
- 44. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass man die Flasmaentladung mittels einer thermionischen Kathode, vorzugsweise mit einer direkt beheizten thermionischen Kathode, realisiert.
- 45. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass man im Prozessraum des Vakuumrezipienten für die Plasmaentladung mindestens zwei ortlich versetzte und vorzugsweise je beheizbare Anoden vorsieht, vorzugsweise je getrennt elektrisch betätigbar und durch Steuerung der je daran angelegten elektrischen Potentiale und/oder ihrer Temperatur die Plasmadichteverteilung entlang der Oberfläche dynamisch oder statisch einstellt oder steuert.
- 46. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass man während dem Schritt d) im Prozessraum ein Magnetfeld erzeugt und mittels dieses Magnetfeldes stationär und/oder dynamisch die
- 25 Plasmadichteverteilung entlang der Oberfläche einstellt oder steuert, vorzugsweise mindestens örtlich wobbelnd.
  - 47. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens das zu adsorbierende

10

- 50 -

Reaktivgas oder -gasgemisch verteilt in die Prozessatmosphäre eingelassen wird, vorzugsweise mit einer Einströmrichtung im wesentlichen parallel zur Oberfläche und, Weiter bevorzugt, mit von der Oberfläche äquidistanten Eindüsungsstellen.

- 48. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Siliziumoxid-beschichtetes Substrat ist mit in die Siliziumschicht eingelassenen Kerben, und dass nach n-maligem Durchführen eines der Schritte  $d_2$ ) in die Kerben Kupfer abgelegt wird, wobei  $n \ge 1$  ist.
- 49. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 48 für die Herstellung relaxierter Puffer.